Translation Branch Request Form for Translation The world of foreign prior art to you. U. S. Serial No. : Hai Vo Requester's Name: Phone No.: Fax No.: PTO 2002-4986 Office Location: Art Unit/Org.: S.T.I.C. Translations Branch **Group Director:** Is this for Board of Patent Appeals? Phone: 308-0881 Fax: 308-0989 Date of Request: Location: Crystal Pla. Date Needed By: Room 2C (Please do not write ASAP-indicate a specific date) SPE Signature Required for RUSH: Document Identification (Select One): To assist us in providin **(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)** most cost effective serv: please answer these que **Patent** Document No. Will you accept an Eng Language Language Equivalent? **Country Code** γ_{\wp} (Yes/No) **Publication Date** No. of Pages (filled bv STIC) Will you accept an Eng abstract? Author N_0 (Yes/No) Language Would you like a const Country with a translator to rev document prior to hav Type of Document complete written trans Country V (Yes/No) Language Document Delivery Select Preference): Check here if Machine Delivery to nearest EIC/Office Date:/0-02-03-stic Only) Translation is not accept Call for Pick-up **Date:** (STIC Only) (It is the default for Japanese '93 and onwards with avg 5 da turnaround after receipt) (Y: STIC USE ONLY Copy/Search Translation **Processor:** Date logged in: PTO estimated words: Date assigned: Date filled: Number of pages: Equivalent found: (Yes/No) In-House Translation Available: In-House: **Contractor:**

Translator:

Assigned:

Returned:

Name:

Sent:

Priority:

Returned:

Doc. No.:

Country:

Remarks:

PTO 2002-4986

S.T.I.C. Translations Branch

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

FΙ

(11)特許出願公告番号

特公平7-39506

(24)(44)公告日 平成7年(1995)5月1日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

C 0 8 J 9/36

CFF

7310-4F

C08F 299/06

MRW

請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号

特願昭63-244340

(22)出顧日

昭和63年(1988) 9月30日

(65)公開番号

特開平2-92912

(43)公開日

平成2年(1990)4月3日

(71)出願人 999999999

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

(72)発明者 林 俊一

爱知県名古屋市中村区岩塚町字高道 1 番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(72)発明者 藤村 浩史

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外3名)

審査官 井出 隆一

(56)参考文献 特開 昭60-36538 (JP, A)

(54) 【発明の名称】 形状記憶ポリマー発泡体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート:ポリオール:鎖延長剤=2.00~1.10:1.00:1.00~0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には [NCO] と [OII] をほぼ等量含有し、一50~60℃の範囲のガラス転移点及び3~50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを採ることのできる形状記憶ポリマー発泡体。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶性を有するポリマー発泡体に関する。

(従来の技術)

従来、内部に気泡構造組織を有するポリウレタンフォームに代表されるポリマー発泡体は、弾力性、断熱性等のフォーム特有の性質を利用したいろいろの製品が市販されている。これらのフォームは現場施工の場合を除いて、予め、一定の形状に成形されたフォームを、そのま10 まの形状で使用に供されてきた。

一方、通常のポリマー成形体の中には、成形形状と変形 形状とを温度操作で使い分ける形状記憶ポリマー成形体 が提案されている。

形状記憶ポリマー成形体は、ポリマーのガラス転移点以上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持

した状態でガラス転移点以下まで冷却することにより、変形形状を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度 未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復 するもので、温度操作により変形形状と成形形状を使い 分けることのできるものである。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、ポリマー発泡体は、内部に大量の気泡を有するために、重量に対して体積が極めて大きく、例えば、工場で発泡体を製造して使用現場に搬送する場合には、その大きな体積が搬送の支障となる。このような場合に 10 は、搬送時には小さな体積となり、使用時には所定の大きさの本来の発泡体を得ることができれば極めて有効である。

しかし、このような変形形状と成形形状をその用途に応じて使い分けることができる形状記憶ポリマー発泡体は、未だ、提案されていない。

本発明は、かかる形状記憶性を備えたポリマー発泡体を 提案しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、2官能のジイソシアネート、2官能のポリオ 20 ール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート:ポリオール:鎖延長剤=2.00~1.10:1.00:1.00~0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、一50~60℃の範囲のガラス転移点及び3~50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを採ることのできる形状記憶ポリマー発泡体である。

(作用)

本発明の形状記憶ポリマー発泡体は、従来の発泡成形体の形状の外に、圧縮変形固定した第2の形状をとることができる。特に、開放気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、内部気泡を排出して比較的小さな力で大きな変形をもたらすことができる。また、独立気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、気泡内の気体を圧縮して変形固定すれば、形状回復時に気体が膨張40するために回復速度を飛躍的に速めることが可能となる。そして、この2つの形状において、弾性率を初めとする種々の物性を選択することができる。

このように、2つの形状及びその形状における物性を使い分けることにより、形状記憶ポリマー発泡体を種々の用途に適用することができる。特に、ポリマーのガラス転移点を室温付近に設定した発泡体については、身近な加熱手段、例えば、ドライヤー等を用いて、使用者の好みの形状に随時前単に変形固定することができる。

このポリマーは、末端には余剰の [NCO] を実質的に含

有しないので、剛直な架橋を形成するアロファネート結合を抑えることができ、加工性の自由度を有する可塑性鎖状ポリマーを得ることができる。また、過度の結晶化度を付与することにより、この鎖状ポリマーに対して必要とされる弾性率を付与することができる。

本発明のポリマーの結晶化度は3~50重量%の範囲にある。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなって、ガラス転移点前後±10℃の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料を次に例示するが、これ に限定されるものではない。

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で OCN-R-NCOと表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2.4-トリエンジイソシアネート、4.4′ージフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4.4′ージフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例としては、一般式でHO-R'ーOHと表記することができ、R'にはベンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに対して2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1.4ープタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールーA+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤の例としては、一般式でHO-R'' -OHで表記することができ、R'' には(CH $_2$) n 基、ベンゼン環を 1 、 2 個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1.4-ブタングリコール、ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド、等を挙げることができる。

これらの原料から合成したポリウレタンエラストマーは、一般式で次のように表記することができる。
HOR" OCONH (RNHCOOR' OCONH) nRNHCOOR" OCONH(RNHCOOROCONH) mRNHCOOR" OH

 $m = 1 \sim 16, n = 0 \sim 16_{\circ}$

これらのポリウレタンの製造例を以下に示す。イソシアネート成分とポリオール成分を第1表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、鎖延長剤を第1表の配合で添加し、120℃で10時間加熱することによりキュアリングを施し、弾性記憶ポリウレタンを得た。このポリウレタンの基本的物性は第1表の通りである。表中のTgはガラス転移点(℃)であり、差動走

査形熱量計により求めた。E/E'は(ガラス転移点より1 0℃低い温度における引張弾性率) / (ガラス転移点よ り10℃高い温度における引張弾性率)を示す。また、結 晶化度(重量%)は、X線回折法により測定した。 発泡方法は、従来のプレポリマーを経て発泡させるコン ベンショナル法、フロス法等を用いることができる。 発泡剤は、化学的な分解によってガスを発生する分解形 発泡剤と、化学的変化なしに揮発する蒸発形発泡剤とが あり、いずれも使用することができる。分解形発泡剤と しては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸 10 折法により測定した。 アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ほ う水素化ナトリウム、水と反応して水素を発生する軽金 属等の無機系発泡剤、及び、トリクロロモノフロロメタ ン、トリクロロトリフロロエタン、塩化メチレン、アゾ ジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、N.N' -ジ ニトロソペンタメチレンテトラミン等の有機系発泡剤を 挙げることができる。また、蒸発形発泡剤としては、圧 縮窒素ガス、トリクロロモノフルオロメタン等を挙げる ことができる。

(実施例)

イソシアネート成分とポリオール成分を下表に記載のよ

うに配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで、鎖延長剤及び発泡剤を下表を配合で添加し、加熱することによりキュアリングを施し、形状記憶ポリウレタンフォームを得た。発泡剤はトリクロロモノフロロメタン(沸点23.8℃)をポリウレタン100部に対して20部配合した。

このポリウレタンフォームは、20倍に膨張しており、基本的物性は下表の通りである。表中のTgは、ガラス転移点(\mathbb{C})を示す。また、結晶化度(重量%)は、X線回折法により測定した。

次に、内径15cmの狭部と外径10cmの配管の間に下表の例38のポリウレタンフォームの断熱材を施工する実験を行った。配管の外径より若干小さな内径9.5cmで、厚さ4cmの円筒状のポリウレタンフォームを用意し、その中に配管を挿入してから、ポリウレタンフォームを約50℃に加熱して外部から圧力を加え、断熱材の直径を12cmに保ちながら、室温まで冷却してそのまま固定した。この配管を狭部に挿入し、配管内部に約50℃の加熱ガスを送って、断熱材を元の形状に復帰させた。この結果、ポリウレタンフォームの弾力性により、断熱材は狭部と完全に密着し、配管を狭部内に保持することができた。

第

1

表

8

			分子量	t 1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
原料な	ジイソシュ	1-1	174	1.	5		1.	5			1		+-
原料およびモ	アネート	4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート	250					1.	5		1.	5 1.	5 1,
ゼル配合比		4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート(カルポイミド 変性)	290						1.	5			
		同上	303		1.5	5 1.	5		1-	-			+-
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168							1.5	5	 	1
	ポリ オー	ポリプロピレングリコール	400			1		- 	1	†-	-	\vdash	+-
	ル	同上	700			1.0	1.0	1.0) 1.0	1.0	1.0	1.0) 1.
		同上	1000		0.88			1	- 				 -
		1,4ーブタングリコールアジベート	600							†	 	+	1
		同上	1000						<u> </u>	$\dagger -$	 	 	+
		同上	2000						 	 -		+	\vdash
		ポリテトラメチレングリコー ル	650										_
		同上	850				 			 	 		+-
		同上	1000					1					-
		ポリエチレングリコール	600					1	1		<u> </u>		
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800	1.0									
≇	延剤	エチレングリコール	62								0.51	 	
"	CHI	1,4ープタングリコール	90	0.51				1				0, 51	 -
		ビス(2ーハイドロキシエチ ル)ハイドロキノン	198										
		ビスフェノールーA+エチレ ンオキサイド	327										
		同上	360	-	0.51	0.51	0.51	0, 51	0.51	0.51			
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										0, 51
性測	定	Tg	(°C)	24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12
L		E/E'		170	73	69	23	129	133	20	117	128	97
	,	結晶化度	(wt%)		20	20	30			25			

			分子量	t 11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
原料および	ジイソシアネ	2,4ートルエンジイソシアネート	174										1
るよびモ	1-1	4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート	250	1.	5 1.5	1.5	5 1.5	2 1.	8 1.3	5 1.3	5 1.3	5 1.3	5 1.3
・ル配合比		4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート(カルポイミド 変性)	290										-
		同上	303							-	1		
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168										-
	ポリ オー	ポリプロピレングリコール	400				1-	 		+	-		+
	ル	同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	,	1-		-
		同上	1000					1		1.0			+
	i	1,4ープタングリコールアジベート	600								1.0		-
		同上	1000				1			+	†	1.0	-
		同上	2000					†	ļ ———		-	+	1.0
		ポリテトラメチレングリコー ル	650										
		同上	850					 	 	-	 	-	-
ł		同上	1000							 			
		ポリエチレングリコール	600			1.0						-	
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800										
1	鎖延 長剤	エチレングリコール	62										
'	ZA9 [1,4ープタングリコール	90					ļ—· —					
		ビス(2ーハイドロキシェチ ル)ハイドロキノン	198		0,51								
		ビスフェノールーΛ+エチレ ンオキサイド	327	0.51			0.21	0.81	0.36	0.36	0.36	0, 36	0.36
	Γ	同上	360										
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										
勿性很 直	70定 /	lg	(℃)	16	-7	-6	-4	25	5	-22	10		-45
LL.		E/E'		111	49	12	105	53	37	81	100	29	30
	1	結晶化度	(wt%)		20	30		20	25			25	25

<u> </u>	ļ		分子量	t 21	22	23	24	25	5 26	27	28	29	3 30
原料および	ジイソシアネ	1-1	₹ 174							1.	5 1.	4 1.	
もよびモ	-	4,4'ージフェニルメタンジィンシアネート	í 2 50	1.3	5 1.39	5 1.3	5 1.	5 1.	5 1,3	5	_		
ゼル配合比		4,4'ージフェニルメタンジィ ソシアネート(カルポイミ) 変性)	290									-	
-		同上	303							_	-		
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168							1			-
	ポリオー	ポリプロピレングリコール	400			1			1.0			-	
	ルー	同上	700			-	1.0	1.0		-		-	
		同上	1000			1		1	+	+-	+	+	
		1,4ープタングリコールアジベート	600							1		-	
		同上	1000			<u> </u>			-	 	 		
		同上	2000			1 -	 	 	+	 		 	
		ポリテトラメチレングリコー ル	650	1,0								-	
		同上	850	<u> </u>	1,0			 		 	†	 	
		同上	1000			1.0	 	 	 	-	_	-	
	į	ポリエチレングリコール	600				T	†			†		
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800							1.0	1.0	1.0	1,0
	鎖延 長剤	エチレングリコール	62						 		 		
	~,	1,4ープタングリコール	90						 				
		ビス(2ーハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198							0,51	0,41	0, 31	0,21
		ビスフェノールーΛ+エチレ ンオキサイド	327	0.36	0.36	0, 36	0.43	0, 35	0.36	-	-		
		同上	360										
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										
物性制	110元	Tg	(℃)	-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19	19
116.2		E/E'		33	18	40	33	100	126	140	125	108	101
	;	結晶化度	(wt%)	25	25		25	15	15	10	15	15	15

			分子量	31	32	2 3	3 :	34	35	36	37	38	39	3 40
原料および	ジイソシネ	/	∤ 174			1.	5		-					
よびモ	1-1	4,4'ージフェニルメタンジ・ ソシアネート	250	1.59	1.6	8		.3	1,7	1,59	9 1,6	8 1.	5 1.	5 1.8
ル配合比		4,4'ージフェニルメタンジャソシアネート(カルポイミ) 変性)	290											
126		同上	303		-	\neg		_ -			-			-
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168											
	ポリオー	ポリプロピレングリコール	400							-	- -			
	ル	同上	700	1.0	1.0		1	0	1.0	1.0	1.0		+	+
		同上	1000								1	 		 -
		1,4ープタングリコールアジベート	600											-
		同上	1000									<u> </u>	 	
		同上	2000									1-	+	+
		ポリテトラメチレングリコール	650											
		同上	850	-				7	7		·		 	
		同上	1000					_				 	 	
		ポリエチレングリコール	600					1				 	 	
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800			1.0						1, 0	1.0	1.0
	鎖延長剤	エチレングリコール	62				0,3	0.	71 (D. 51	0,51			
		1,4ープタングリコール	90									0.51		
		ビス(2ーハイドロキシェチル)ハイドロキノン	198			0.51							0, 51	0.81
		ピスフェノールーA+エチレンオキサイド	327									-		
		同上	360	0.51	0.51				+					
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360											
物性》 値	即定	Tg	(°C)	10	11	22	2	1	5	11	12	35	40	48
. = 1	Į.	E/E'		126	126	107	83	12	2	100	135	124	138	152
	;	結晶化度	(wt%)	15	20	15	20	1	5	15	10	10	5	5

(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、成形形状の外に、所定の変形形状を採ることができ、簡単な加熱操作により、成形形状に復帰させることができる。特に、形状記憶ポリマー発泡体の開放気泡を内包させるときには、小さな圧力で大きな変形をもたらすことができ

るので、大きな変形量とその間の物性の変化を活用して幅広く利用することができる。また、独立気泡を内包させた形状記憶ポリマー発泡体は、変形時に気泡内のガスを圧縮して固定することにより、形状回復速度を高めることができ、優れた回復動作性を活用することもできる。



MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]

Japanese Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

特許公報 (B2)

Patent gazette (B2))

(11)【公告番号】

特公平7-39506

(11)[Public-notice number]

Japanese-Patent-Publication-No. 7-39506

(24)(44)【公告日】

平成7年(1995)5月1日

(24)(44)[Public-notice day]

May 1st, Heisei 7 (1995)

(54)【発明の名称】

形状記憶ポリマー発泡体

(54)[TITLE]

Shape memory polymer foam

(51)【国際特許分類第6版】

C08J 9/36

(51)[IPC] 7310- C08J 9/36

CFF

7310-4F

4F

MRW

CFF

C08F299/06 MRW

C08F299/06

【請求項の数】 1 [NUMBEROFCLAIMS] One

7 【全頁数】

[NUMBEROFPAGES] Seven

(21)【出願番号】

特願昭63-244340

(21)[APPLICATIONNUMBER]

Japanese Patent Application No. 63-244340

(22)【出願日】

昭和63年(1988)9月3

0 日

(22)[DATEOFFILING]

September 30th, Showa 63 (1988)

(65)【公開番号】

特開平2-92912

(65)[Laid-open (Kokai) number]

Unexamined Japanese Patent 2- 92912

(43)【公開日】

平成 2 年 (1990) 4月 3日 April 3rd, Heisei 2 (1990)

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]



【識別番号】

999999999

[IDCODE] 999999999

【氏名又は名称】

三菱重工業株式会社

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都千代田区丸の内2丁目5 番1号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 林 俊一

Shunichi Hayashi

【住所又は居所】

[ADDRESS]

愛知県名古屋市中村区岩塚町字 高道1番地 三菱重工業株式会 社名古屋研究所内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 藤村 浩史

Hiroshi Fujimura

【住所又は居所】

[ADDRESS]

愛知県名古屋市中村区岩塚町字 高道1番地 三菱重工業株式会 社名古屋研究所内

(74)【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】

内田 明 (外3名)

Akira Uchida (et al.)

【審査官】 井出 隆一

[EXAMINER] Ryuichi Idei

(56)【参考文献】

(56)[References]



【文献】

特開昭60-36538(JP,A)

【特許請求の範囲】

[Literature]

Unexamined Japanese Patent 60-36538 (JP, A))

[CLAIMS]

【請求項1】

2官能のジイソシアネート、2 官能のポリオール及び活性水素 基を含む2官能の鎖延長剤をモ ル比で、ジイソシアネート:ポ リオール:鎖延長剤=2.00~ 1.10:1.00:1.00~0.10 で配合し、 発泡剤を添加してプレポリマー 法により合成したポリウレタン 発泡体であって、ポリマーの末 端には [NCO] と [OH] をほ ぼ等量含有し、-50~60℃の範 囲のガラス転移点及び3~50 重量%の結晶化度を有する形状 記憶ポリウレタン発泡体を、ポ リマーのガラス転移点を越える 温度で圧縮変形した後、ガラス 転移点以下の温度で固定して得 る変形形状と、再びガラス転移 点を越える温度に昇温して当初 の形状に復帰させる成形形状と を採ることのできる形状記憶ポ リマー発泡体。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶性を有するポリマー発泡体に関する。

(従来の技術)

従来、内部に気泡構造組織を有するポリウレタンフォームに代表されるポリマー発泡体は、弾力性、断熱性等のフォーム特有の性質を利用したいろいろの製

[CLAIM 1]

A shape memory polymer foam which is a polyurethane foam produced by blending a difunctional diisocyanate and a difunctional polyol with a difunctional chain extender containing an active hydrogen group, whose molar ratio is 2.00-1.10:1.00:1.00-0.10, adding a foam agent thereto, and synthesizing the mixture by the prepolymer method, wherein the shape memory polyurethane foam containing approximately equal amounts of [NCO] and [OH] at the terminals of the polymer and having a glass transition point in the range of -50.degree. to 60.degree. C. and a crystallinity of 3-50 wt % can take on a deformed shape obtained by compressing and deforming at a temperature higher than the glass transition point of the polymer and fixing at a temperature lower than the glass transition point, and a molded shape obtained by heating again to a temperature higher than the glass transition point until its original shape is recovered.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION] (INDUSTRIAL APPLICATION)

This invention relates to the polymer foam which has shape memory property. (PRIOR ART)

Conventionally, various products with which the polymer foam represented by the polyurethane foam which has a foam structure inside utilized springiness and the characteristic peculiar to the foam of insulating etc. are marketed.

These foams exclude the case of on-site



品が市販されている。これらの フォームは現場施工の場合を除 いて、予め、一定の形状に成形 されたフォームを、そのままの 形状で使用に供されてきた。

一方、通常のポリマー成形体の 中には、成形形状と変形形状と を温度操作で使い分ける形状記 憶ポリマー成形体が提案されて いる。

形状記憶ポリマー成形体は、ポ リマーのガラス転移点以上、成 形温度未満の温度で変形を加 え、その形状を保持した状態で ガラス転移点以下まで冷却する ことにより、変形形状を固定し、 また、ガラス転移点以上で成形 温度未満の温度に加熱すること により、元の成形形状を回復す るもので、温度操作により変形 形状と成形形状を使い分けるこ とのできるものである。

(発明が解決しようとする課 題)

ところで、ポリマー発泡体は、 内部に大量の気泡を有するため に、重量に対して体積が極めて 大きく、例えば、工場で発泡体 を製造して使用現場に搬送する 場合には、その大きな体積が搬 送の支障となる。このような場 合には、搬送時には小さな体積 となり、使用時には所定の大き さの本来の発泡体を得ることが できれば極めて有効である。

しかし、このような変形形状と 成形形状をその用途に応じて使 い分けることができる形状記憶 されていない。

本発明は、かかる形状記憶性を 備えたポリマー発泡体を提案し

construction.

Use has used for the foam previously formed by fixed form by form as it is.

On the one side, in the usual polymer molding, the shape memory polymer molding which uses a moulding shape and a deformation shape properly by temperature operation is proposed.

As for the shape memory polymer molding, A deformation is added at the temperature of less than compaction temperature more than the glass transition point of a polymer. A deformation shape is fixed by cooling below to a glass transition point, where the shape is kept. Moreover, an original moulding shape is recovered by heating to the temperature of less than compaction temperature above a glass transition point.

A deformation shape and a moulding shape can be properly used by temperature operation. (PROBLEM ADDRESSED)

By the way, since a polymer foam has a lot of foam inside, its volume is very great with respect to a weight. For example, in producing a foam at a plant and conveying in the usage field, the big volume serves as the trouble of conveyance.

In such a case, at the time of conveyance, it becomes a small volume.

It is very valid if the inherent foam of a prescribed size can be obtained at the time of usage.

However, the shape memory polymer foam which can use such a deformation shape and a moulding shape properly depending on the application is not yet proposed.

This invention tends to propose the polymer foam equipped with such shape memory property.

(SOLUTION OF THE INVENTION)

invention blends an bifunctional diisocyanate, an bifunctional polyol, and the bifunctional chain extender containing an active ポリマー発泡体は、未だ、提案 hydrogen group by diisocyanate:polyol:chain extender =2.00-1.10:1.00:1.00-0.10 molar ratio).

A foaming agent is added. It is the



ようとするものである。

(課題を解決するための手段) 本発明は、2官能のジイソシア ネート、2官能のポリオール及 び活性水素基を含む2官能の鎖 延長剤をモル比で、ジイソシア ネート:ポリオール:鎖延長剤 $= 2.00 \sim 1.10:1.00:1.00 \sim 0.10$ で配合し、発泡剤を添加してプ レポリマー法により合成したポ リウレタン発泡体であって、ポ リマーの末端には [NCO] と 「OH] をほぼ等量含有し、-50 ~60℃の範囲のガラス転移点 及び3~50 重量%の結晶化度 を有する形状記憶ポリウレタン 発泡体を、ポリマーのガラス転 移点を越える温度で圧縮変形し た後、ガラス転移点以下の温度 で固定して得る変形形状と、再 びガラス転移点を越える温度に 昇温して当初の形状に復帰させ る成形形状とを採ることのでき る形状記憶ポリマー発泡体であ る。

(作用)

本発明の形状記憶ポリマー発泡 体は、従来の発泡成形体の形状 の外に、圧縮変形固定した第2 の形状をとることができる。特 に、開放気泡構造組織を有する ポリマー発泡体においては、内 部気泡を排出して比較的小さな 力で大きな変形をもたらすこと ができる。また、独立気泡構造 組織を有するポリマー発泡体に おいては、気泡内の気体を圧縮 して変形固定すれば、形状回復 時に気体が膨張するために回復 速度を飛躍的に速めることが可 能となる。そして、この2つの 形状において、弾性率を初めと

polyurethane foam synthesized by the prepolymer method, comprised such that containing of [NCO] and the [OH] equivalence is carried out almost at the terminal of a polymer.

After carrying out the compression set of the shape memory polyurethane foam which has the glass transition point of a -50-60 degrees-Celsius range, and the degrees of crystallinity of 3-50 weight%, at the temperature which exceeds the glass transition point of a polymer, it fixes at the temperature below a glass transition point. The deformation shape thus obtained and the moulding shape which raises temperature to the temperature which exceeds a glass transition point again, and is returned to an original shape are taken. It is the shape memory polymer foam of the above. (Action)

The form memory polymer foam of this invention can take the 2nd form which carried out compression-set fixation, besides the form of the conventional foaming molding.

In the polymer foam which has the open cell structure particularly, the inside foam can be ejected and a big deformation can be brought by relatively small force.

Moreover, in the polymer foam which has a closed-cell structure, if deformation fixation of the gas within the foam is compressed and carried out, in order that a gas may expand at the time of shape recovery, it can recovery speed up greatly.

And, in this two shape, the various physical properties which make an elasticity the start can be selected.

Thus, a shape memory polymer foam can be used for various applications by using properly a two shape and the physical property in the shape.

Particularly about the foam which set up the glass transition point of a polymer near the room temperature, deformation fixation can be simply carried out at any time at the shape of a user's taste using familiar heating means, for example, dryer etc.

Since this polymer does not contain surplus [NCO] substantially at the terminal, it can



する種々の物性を選択すること ができる。

このように、2つの形状及びその形状により、が性を使ポリリーを記されているをできる。特に、ポリーを記されて、一発泡体を種々の、特に、ポリーを変形ができる。特に、ポリー等を用いた発泡体にできる。が、使用者の形状に随時簡単に変形固定することができる。

本発明のポリマーの結晶化度は 3~50 重量%の範囲にある。結晶化度が 3重量%以下とすると ガラス転移点以上の温度でゴム 弾性が小さくなり、結晶化度が 50 重量%以上とするとガラス 転移点以上の温度でゴム弾性が高くなって、ガラス転移点前後 ±10℃の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料 を次に例示するが、これに限定 されるものではない。

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で OCN - R-NCO と表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しない

restrain the allophanate coupling which forms a rigid cross-linking. The plastic linear polymer which has the freedom of processability can be obtained.

Moreover, the elasticity made necessary with respect to this linear polymer can be provided by providing too much degrees of crystallinity.

There is a degrees of crystallinity of the polymer of this invention in the range of 3-50 weight%.

If a degrees of crystallinity considers as 3 weight% or less, rubber elasticity will become small at the temperature more than a glass transition point.

If a degrees of crystallinity considers as 50 weight % or more, rubber elasticity will become higher at the temperature more than a glass transition point. The ratio of the elasticity in glass-transition-point front-and-back +/-10 degrees-Celsius temperature becomes small.

Next, the raw material which can be used to this polymer is illustrated.

However, it is not limited to this.

First, as an example of an bifunctional isocyanate, it can declare as OCN-R-NCO by the general formula. There are that which has a 1 or 2 benzene ring, and a thing which does not have one at all in R.

However, all can be used. Specifically, 2.4-triene diisocyanate, a 4.4'-diphenylmethane diisocyanate, the 4.4'-diphenylmethane diisocyanate of carbodiimide modification, a hexamethylene diisocyanate, etc. can be mentioned.

As an example of an bifunctional polyol, it can declare as HO-R'-OH by the general formula. As R', that which has a 1 or 2 benzene ring, and the thing which does not have one, furthermore the product formed by reacting an bifunctional carboxylic acid or cyclic ether with respect to the bifunctional polyol above are mentioned. All can be used.

Specifically, polypropylene glycol, 1.4 -butane glycol adipate, polttetra-methylene glycol, polyethyleneglycol, bis phenol- A+ propylene oxide, etc. can be mentioned.

As an example of the bifunctional chain



ものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2.4-トリエンジイソシアネート、4.4′ージフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4.4′ージフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例として は、一般式で HO-R'-OH と 表記することができ、R′には ベンゼン環を1、2個有するも のと有しないもの、更には上記 の2官能のポリオールに対して 2官能のカルボン酸若しくは環 状エーテルを反応させた生成物 など、いずれも使用可能であり、 具体的には、ポリプロピレング リコール、1.4ーブタングリコー ルアジペート、ポリテトラメチ レングリコール、ポリエチレン グリコール、ビスフェノールー A+プロピレンオキサイド等を 挙げることができる。

活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤の例としては、一0H で表記するこれで表記する。 R'' には(CH_2)のでき、R'' には(CH_2)の有でき、R'' には(CH_2)の方でき、R'' には(CH_2)の方できる。

これらの原料から合成したポリウレタンエラストマーは、一般 式で次のように表記することが extender containing an active hydrogen group, it can declare by HO-R"-OH by the general formula. All, such as 1 and the group which it has 2 piece, can use n sets and a benzene ring to R" (CH2). Specifically, an ethylene glycol, 1.4-butane glycol, a bis (2-hydroxy ethyl) hydroquinone, bis phenol- A+ ethylene oxide, bis phenol- A+ propylene oxide, etc. can be mentioned.

The polyurethane elastomer synthesized from these raw materials can be declared as follows by the general formula.

HOR"OCONH(RNHCOOR'OCONH)
nRNHCOOR"OCONH-

(RNHCOOROCONH) mRNHCOOR"OHm=1-16. n= 0-16.

The manufacture example of these polyurethanes are shown below.

An isocyanate component and a polyol component are blended with a Table 1 like description. It is reacted in the absence of catalyst, and a prepolymer is synthesized.

A chain extender is added by blending of a Table 1.

By heating for 10 hours by 120 degrees-Celsius, the curing was given and the elastic memory polyurethane was obtained.

The fundamental physical property of this polyurethane is as a Table 1.

Tg in a table is a glass transition point (degrees-Celsius).

It was calculated with the differential scanning form calorimeter.

E / E' shows (modulus of elongation at a 10 degree Celsius lower temperature than glass transition point) / (modulus of elongation at a 10 degrees-Celsius higher temperature than glass transition point).

Moreover, the degrees of crystallinity (weight%) was measured with the X ray diffraction method.

The conventional method made to foam through the conventional prepolymer, a froth method, etc. can be used for the foam method.

As foaming agent, there are a resoluble-type foaming agent which generates gas by chemical decomposition, and an evaporated



できる。

HOR" OCONH (RNHCOOR' OCONH) nRNHCOOR "
OCONH —

(RNHCOOROCONH mRNHCOOR" OH

 $m = 1 \sim 16, n = 0 \sim 16.$

これらのポリウレタンの製造例 を以下に示す。イソシアネート 成分とポリオール成分を第1表 に記載のように配合し、無触媒 で反応させてプレポリマーを合 成し、鎖延長剤を第1表の配合 で添加し、120℃で 10 時間加熱 することによりキュアリングを 施し、弾性記憶ポリウレタンを 得た。このポリウレタンの基本 的物性は第1表の通りである。 表中の **Tg** はガラス転移点 (℃) であり、差動走査形熱量計によ り求めた。E/E′は(ガラス転 移点より 10℃低い温度におけ る引張弾性率)/(ガラス転移 点より 10℃高い温度における 引張弾性率)を示す。また、結 晶化度(重量%)は、X線回折 法により測定した。

発泡方法は、従来のプレポリマーを経て発泡させるコンベンショナル法、フロス法等を用いることができる。

発泡剤は、化学的な分解によっ がスを発生する分解形発泡える 大学的変化なしに揮発する 大学的変化がありる。 大学的変化ががで、 大学的変化ががで、 大学的変化ががで、 大学的変化ががで、 大学的変化ががで、 大学のでは、 大学では、 大学のでは、 大学のできる。 大学のでは、 大学のできる。 大学のでき type foaming agent which volatilizes to a chemical no change.

All can be used.

As a resoluble-type foaming agent, inorganictype foaming agents, such as a sodium bicarbonate, an ammonium carbonate, an ammonium bicarbonate, an ammonium nitrite, an azide compound, way sodium hydride, and the light metal which reacts with water and generates hydrogen, organic-type and, foaming agents, such as trichloro mono fluoro methane, a trichloro tri fluoro ethane, a methylene chloride, an azodicarbonamide, azobis formamide, and N.N'an dinitrosopentamethylenetetramine, can be mentioned.

Moreover, as an evaporated type foaming agent, compression nitrogen gas, trichloro mono fluoro methane, etc. can be mentioned. (Example)

An isocyanate component and a polyol component are blended (following table like of description). It is made to react in the absence of catalyst and a prepolymer is synthesized. Subsequently, the following table is added a chain extender and a foaming agent by blending.

A curing is given by heating.

The form memory polyurethane foam was obtained.

As the foaming agent, 20 parts (boiling-point 23.8 degrees-Celsius) of trichloro mono fluoro methane were blended with respect to 100 parts of polyurethanes.

This polyurethane foam is expanding 20 times.

A fundamental physical property is as follows. Tg in a table shows a glass transition point (degrees-Celsius).

Moreover, the degrees of crystallinity (weight%) was measured with the X ray diffraction method.

Next, experiment which constructs the heat insulating material of the polyurethane foam of Example 38 of the following table between piping with a narrow part of with an internal diameter of 15 cms and an outer diameter of 10 cms was carried out.



(実施例)

このポリウレタンフォームは、 20 倍に膨張しており、基本的物 性は下表の通りである。表中の **Tg** は、ガラス転移点 (℃) を示 す。また、結晶化度(重量%) は、X線回折法により測定した。 次に、内径 15cm の狭部と外径 10cm の配管の間に下表の例 38 のポリウレタンフォームの断熱 材を施工する実験を行った。配 管の外径より若干小さな内径 9.5cm で、厚さ 4cm の円筒状の ポリウレタンフォームを用意 し、その中に配管を挿入してか ら、ポリウレタンフォームを約 50℃に加熱して外部から圧力 を加え、断熱材の直径を 12cm に保ちながら、室温まで冷却し With the internal diameter of 9.5 cms smaller a little than the outer diameter of piping, the polyurethane foam of a cylindrical shape with a thickness of 4 cms is prepared.

After inserting piping into it, a polyurethane foam is heated to about 50 degrees-Celsius. A pressure is applied from the outside. It cooled until it was room temperature, keeping the diameter of a heat insulating material at 12 cms, and it fixed as it is.

This piping is inserted in a narrow part. About 50 degrees-Celsius heating gas was sent to the inner pipe, and the heat insulating material was returned to the original shape.

Consequently, a heat insulating material is completely adhered with a narrow part with the springiness of a polyurethane foam.

Piping was able to be kept within the narrow part.



てそのまま固定した。この配管を狭部に挿入し、配管内部に約50℃の加熱ガスを送って、断熱材を元の形状に復帰させた。この結果、ポリウレタンフォームの弾力性により、断熱材は狭部と完全に密着し、配管を狭部内に保持することができた。



		第			1			表					
			分子量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料	ジインシャ	2,4-トルエンジイソシアネ ート	174	1.5			1,5						
および	アネート	4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート	250					1.5			1,5	1.5	1.5
原料およびモル配合比		4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート(カルボイミド 変性)	290						1.5				
九		同上	303		1.5	1.5							
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168							1.5			
	ポリ	ポリプロピレングリコール	400										
	オール	同上	700			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1,0	1.0	1,0
		同上	1000		0.88								
		1,4ープタングリコールアジベート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコー ル	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600										
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800	1.0									
	鎖延 長剤	エチレングリコール	62								0,51		
	2/14	1,4ープタングリコール	90	0.51								0, 51	
		ピス(2ーハイドロキシエチ ル)ハイドロキノン	198										
		ビスフェノールーA+エチレ ンオキサイド	327										
		同上	360		0,51	0,51	0,51	0, 51	0,51	0,51			
		ビスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										0, 51
物性	上測定	Tg	(℃)	24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12
IE.		E/E'		170	73	69	23	129	133	20	117	128	97
		結晶化度	(wt%)		20	20	30			25			



			分子量	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
原料	ジイソシ	2,4ートルエンジイソシアネート	174					_					
および	アネート	4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート	250	1,5	1,5	1,5	1, 2	1.8	1,35	1,35	1.35	1, 35	1, 35
原料およびモル配合比		4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート(カルポイミド 変性)	290										
比		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168										
	ポリ	ポリプロピレングリコール	400										
	オール	同上	700	1,0	1.0		1.0	1.0	1,0				
		同上	1000							1.0			
		1,4ープタングリコールアジ ベート	600								1.0		
		同上	1000									1.0	
		同上	2000										1,0
		ポリテトラメチレングリコー ル	650										.,
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600			1.0							
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800										
	鎖延長剤	エチレングリコール	62										
	IKM!	1,4ープタングリコール	90										<u> </u>
		ピス(2-ハイドロキシエチ ル)ハイドロキノン	198		0,51								
		ピスフェノールーA+エチレンオキサイド	327	0.51			0.21	0,81	0,36	0.36	0.36	0,36	0,36
		同上	360										
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										
物	生測定	Tg	(℃)	16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45
値		E/E'		111	49	12	105	53	37	81	100	29	30
		結晶化度	(wt%)		20	30		20	25			25	25



			分子量	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
原料	ジイ ソシ	2,4ートルエンジイソシアネート	174							1.5	1.4	1,3	1.2
原料および	アネート	4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート	250	1.35	1.35	1.35	1.5	1,5	1,35				
モル配合比		4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート(カルポイミド 変性)	290										
凡		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168										
	ポリオー	ポリプロピレングリコール	400						1.0				
	ル	同上	700				1.0	1.0					
		同上	1000										
		1,4ープタングリコールアジ ベート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコー ル	650	1,0									
		同上	850		1,0								
		同上	1000			1,0							
		ポリエチレングリコール	600										
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800					-		1.0	1.0	1.0	1.0
	鎖延長剤	エチレングリコール	62										
	LAN	1,4ープタングリコール	90										
		ピス(2ーハイドロキシエチ ル)ハイドロキノン	198							0,51	0.41	0, 31	0.21
		ピスフェノールーA十エチレ ンオキサイド	327	0,36	0.36	0, 36	0.43	0, 35	0.36				
		同上.	360										
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										
物性	捷測定	Тд	(℃)	-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19	19
		E/E'		33	18	40	33	100	126	140	125	108	101
		結晶化度	(wt%)	25	25		25	15	15	10	15	15	15



Г			分子量	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
原	ジイ	2,4ートルエンジイソシアネ	174			1,5							-
科お	ソシアネ	<u>-</u>	050	. 50				ļ <u></u>			<u> </u>	ļ	
原料およびモ	-	4,4° ージフェニルメタンジイ ソシアネート	250	1.59	1.68		1,3	1,7	1.59	1,68	1.5	1,5	1,81
・ル配合比		4,4'ージフェニルメタンジイ ソシアネート(カルボイミド 変性)	290										
"		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネ ート	168										
	ポリオー	ポリプロピレングリコール	400										
	ル	同上	700	1,0	1.0		1,0	1.0	1,0	1.0			
		同上	1000										
		1,4ープタングリコールアジベート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコー ル	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600										
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	800			1.0					1,0	1.0	1.0
	鎖延 長剤	エチレングリコール	62				0, 31	0.71	0,51	0,51			
	2011	1,4ープタングリコール	90		-						0, 51		
		ピス(2ーハイドロキシエチ ル)ハイドロキノン	198			0,51						0, 51	0.81
		ピスフェノールーA+エチレ ンオキサイド	327										
		同上	360	0,51	0.51								
		ピスフェノールーA+プロピ レンオキサイド	360										
物性	測定	Tg	(℃)	10	11	22	2	15	11	12	35	40	48
		E/E'		126	126	107	83	122	100	135	124	138	152
		結晶化度	(wt%)	15	20	15	20	15	15	10	10	5	5

Table 1

Row: Molecular weight

Column: Row materials and molar ratio, Measured values of physical properties

Row materials and molar ratio: Diisocyanate, Polyol, Chain extender

Diisocyanate: 2,4-toluene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diphenylmethan diisocyanate (carboimide-modified), same as above, hexamethylene diisocyanate



Polyol: polypropylene glycol, 1,4-butaneglycol adipate, polytetramethylene glycol, polyethylene glycol, bisphenol-A + propylene oxide

Chain extender: ethylene glycol, 1,4-butaneglycol, bis(2-hydroxyethyl)hydroquinone, bisphenol-A + propylene oxide

Measured values of physical properties: crystallinity

(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用す ることにより、成形形状の外に、 所定の変形形状を採ることがで き、簡単な加熱操作により、成 形形状に復帰させることができ る。特に、形状記憶ポリマー発 泡体の開放気泡を内包させると きには、小さな圧力で大きな変 形をもたらすことができるの で、大きな変形量とその間の物 性の変化を活用して幅広く利用 することができる。また、独立 気泡を内包させた形状記憶ポリ マー発泡体は、変形時に気泡内 のガスを圧縮して固定すること により、形状回復速度を高める ことができ、優れた回復動作性 を活用することもできる。

(Effect of the invention)

This invention can take a prescribed deformation shape besides a moulding shape by adopting constitution of the above. It can be made to reset to a moulding shape by simple heating operation.

When making the open cell of a shape memory polymer foam include particularly, a big deformation can be brought by the small pressure.

Therefore a change of big deformation and a physical property in the meantime can be used, and it can utilize broadly.

Moreover, the shape memory polymer foam in which made the closed cell include can enhance shape recovery speed by compressing gas within the foam and fixing at the time of a deformation. The excellent recovery movement property is also utilizable.



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)